Ueber einige

Tolacylamine und ein Isomeres

des

β-μ-Diphenylimidazols und seines Homologen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Richard Weppner

aus Cassel.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1899.

Referent: Herr Professor Dr. **A. Michaelis.**

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552723_0076

Einleitung.

Die halogenisierten Ketone sind äusserst reaktionsfähige Verbindungen. Nicht nur die Halogenketone der Fettreihe, sondern auch die der aromatischen Reihe sind zu verschiedenen Reaktionen gebraucht worden.

Donner, Fritz, Kunckell und Puls[1] liessen Kaliumsalze der Phenole auf Chlor- resp. Bromketone einwirken und erhielten so Phenoläther der betreffenden Ketone. Ebenfalls reagiert das Halogenatom der halogenisierten Ketone leicht mit Aminen.

Staedel und Rügheimer[2] liessen Bromacetophenon auf Ammoniak einwirken und hofften das Amidoacetophenon ($C_6H_5CO.CH_2NH_2$) zu erhalten. Jene erhielten jedoch das gesuchte Produkt nicht, sondern die Reaktion verlief anders, wie später unten gezeigt wird. Erst vor kurzer Zeit gelang es Hugle Ryan,[3] eine derartige Verbindung herzustellen nach der Synthese von Gabriel; er bekam jedoch nicht das reine Amin, sondern nur Salze davon.

Möhlau,[4] Bischler[5] und Donner[6] berichten über die Einwirkung von Anilin und Homologen auf Bromacetophenon. So erhielt Möhlau das Acetophenonanilid, -toluidid und andere.

[1] Puls, Dissert. Rostock 1898.
[2] Ber. IX, 563. Ber. IX, 1758.
[3] Ber. XXXI, 2129.
[4] Ber. XIV, 171. Ber. XV, 2466.
[5] Ber. XXV, 2860.
[6] Ber. XXIII, 166.

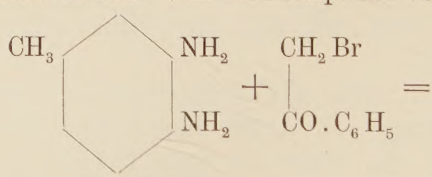
Zur Darstellung des Acetophenonanilid liess Möhlau gleiche Moleküle Bromacetophenon und Anilin unter Abkühlung auf einander einwirken.

Bei der Einwirkung von siedendem Anilin auf Bromacetophenon bekam Möhlau[1] dagegen einen Körper, analog demjenigen, den Staedel durch die Einwirkung von Bromacetophenon auf Ammoniak gewann, eine Verbindung, welche er als ein isomeres Isoindol erkannte. Es tritt hierbei auch der Ketonsauerstoff in Reaktion unter Bildung von H_2O.

$$\text{a)}\ C_6H_5CO.CH_2Br + 2\,C_6H_5NH_2 =$$
$$C_6H_5CO.CH_2NHC_6H_5 + C_6H_5NH_2.HBr.$$

$$\text{b)}\ C_6H_5CO.CH_2NHC_6H_5 + HHNC_6H_5 =$$
$$\begin{array}{l} C_6H_5C{=}CH.NHC_6H_5 + H_2O \\ \quad\ \ | \\ \quad NH.C_6H_5 \end{array} =$$
$$\begin{array}{l|l} C_6H_5.C{=}CH. & HNC_6H_5 \\ \quad\ \ | \quad\ \ | & \\ \quad NH.C_6H_4 & H \end{array} =$$
$$\begin{array}{l} C_6H_5C{=}CH \\ \quad\ \ | \quad\ \ | \\ \quad NH.C_6H_4 \end{array} + C_6H_5NH_2.$$

Hinsberg[2] studierte die Einwirkung von halogenisiertem Keton (Phenacylbromid) auf Diamine und erhielt das Phenyltoluchinoxalin vom Schmelzpunkt 136°.



$$CH_3.C_6H_3{<}\begin{array}{l} N{=}CH \\ \quad\ \ | \\ N{=}C.C_6H_5 \end{array} + H_2O + HBr + H_2.$$

Nicht nur das Bromatom ist mit einem Wasserstoffatom des Amins ausgetreten, sondern auch das Keton-

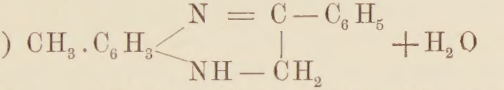
[1] Ber. XV, 2481. Ber. XXV, 2860.

[2] Ber. XVIII, 2870. Ann. 237, 327.

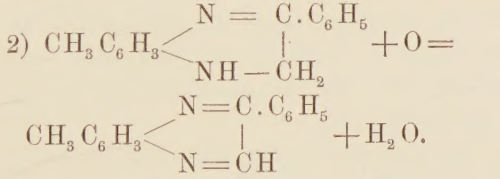
sauerstoffatom mit den zwei Wasserstoffen der anderen Amidogruppe.

Donner[1] setzte die Studien von Hinsberg fort und bestätigte die Ergebnisse der obigen Reaktion.

Durch Nitrieren des p-Phenacyltoluids erhielt letzterer ein Mononitroderivat ($NO_2 CH_3 C_6 H_3 NH . CH_2 CO C_6 H_5$), und dieses reduzierte er zu m-p-Phenacyltoluylendiamin ($C_6 H_5 CO CH_2 NH C_6 H_3 NH_2 CH_3$), welches jedoch nicht in reinem Zustande erhalten wurde, sondern in Wasser und Dihydro-*a*-phenyl-m-methylchinoxalin



zerfällt. Dieses Dihydroprodukt blieb nicht beständig, denn der Sauerstoff der Luft oxydierte es rasch zu *a*-Phenyl-m-methylchinoxalin



Ein Versuch, nach Donner ein Homologes herzustellen, gelang mir, wie später beschrieben, nicht.

Kunckell[2] berichtet über mehrere Phenacylverbindungen. Er erhielt das Phenacyl-as-m-Xylidin, die Phenacyl-Naphtylamine und das Phenacyl p-Phenetidin und aus letzterem durch Nitrieren in ätherischer Lösung das Nitroprodukt desselben.

Ich untersuchte die Einwirkung von p-Tolacylchlorid sowie von o-Chlor-p-Tolacylchlorid und Xylacylchlorid auf mehrere aromatische Amine; ebenso die Reaktion mit Benzamidin und erhielt die nachfolgend beschriebenen Verbindungen.

---

[1] Dissertation Tübingen 1889. Ber. XXIII, 166.

[2] Ber. XXX, 573.

Experimenteller Teil.

p-Tolacyl-p-Chloranilin.

$$2\,C_6H_4\begin{matrix}\diagup Cl\\ \;\;p\\ \diagdown NH_2\end{matrix} + Cl\,CH_2\,CO\cdot C_6H_4\,CH_3 =$$

$$CH_3\,.\,C_6H_4\,.\,CO\,CH_2\,NHC_6H_4\underset{p}{Cl} + C_6H_4\,NH_2\,.\,H\,Cl.$$

Zur Darstellung dieses Körpers wurde in der Weise verfahren, dass 2 Moleküle p-Chloranilin und 1 Molekül p-Tolacylchlorid in einer ausreichenden Menge absolutem Alkohol gelöst wurden.

Die vereinigten Lösungen wurden in einen Rundkolben gebracht und diese Mischung am Rückflusskühler auf dem Wasserbade etwa $^1/_2$ Stunde erhitzt. Die gut abgekühlte Mischung wurde in verdünnte Salzsäure gegossen und unter öfterem Umrühren mehrere Stunden stehen gelassen.

Die anfangs trübe Flüssigkeit klärte sich und liess sich dann leicht vom Niederschlage abfiltrieren. Der Rückstand wurde wiederholt mit Wasser zur Entfernung des gebildeten salzsauren Chloranilins ausgewaschen und zwar so lange, bis das ablaufende Waschwasser mit Silbernitrat keine Chlorreaktion mehr gab.

Der ausgewaschene Rückstand wurde nach sorgfältigem Trocknen zwischen Filtrierpapier in absolutem Alkohol gelöst. Hieraus schieden sich alsbald gelblich-weisse, glänzende Nadeln aus, welche durch wiederholtes Umkrystalli-

sieren fast vollständig weiss erhalten wurden. Die so erhaltene Base schmilzt bei 169°—170° und löst sich leicht in Alkohol und Aether, ist aber unlöslich in Wasser.

Die Chlorbestimmung dieser Verbindung ergab:

0,2120 g Substanz lieferten 0,1150 g Ag Cl, entsprechend 0,02845 g Cl.

Gefunden:	Berechnet:
Cl = 13,42 %.	Cl = 13,68 %.

Das salzsaure Salz entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoffgas in eine nicht zu konzentrierte ätherische Lösung der Base. Es muss bei dieser Operation sorgfältig jede Spur von Feuchtigkeit vermieden werden, weil Wasser das Salz leicht zersetzt. Der auf einem Filter rasch gesammelte Niederschlag wurde mit Äther ausgewaschen und im Exsikkator schnell getrocknet.

Das Salz bildet kleine weisse Nadeln; von Wasser wird es schon in der Kälte vollkommen zerlegt und schmilzt bei 189° bis 190°. Das Chlor wurde durch Titrieren mit $^1/_{10}$ Normal NaOH-Lösung bestimmt, nachdem zuvor die abgewogene Menge des Salzes mit der hinreichenden Menge destillierten Wassers auf etwa 60° erwärmt war.

0,2770 g Substanz verbrauchten 9,1 cbcm $^1/_{10}$ NaOH-Lösung.

Gefunden:	Berechnet:
Cl = 11,66 %.	Cl = 11,99 %.

p-Tolacyl-m-bromanilin.

$$2\ C_6H_4\left\langle\begin{matrix}Br\\ m\\ NH_2\end{matrix}\right. + ClCH_2COC_6H_4.CH_3 =$$

$$CH_3C_6H_4.CO.CH_2NH.C_6H_4\underset{m}{Br} + C_6H_4\left\langle\begin{matrix}Br\\ NH_2\end{matrix}\right. .HCl.$$

Zwei Moleküle m-Bromanilin wurden mit einem Molekül p-Tolacylchlorid in einer Porzellanschale zusammengebracht und bei gewöhnlicher Temperatur unter öfterem Umrühren stehen gelassen. Nach einiger Zeit

erwärmte sich die Masse und nach wenigen Tagen entstand ein Krystallbrei von bräunlicher Farbe, welcher allmählich zu einer festen Masse erhärtete.

Bei Anwendung von Wärme und in alkoholischer Lösung reagieren die Substanzen leichter. Bei zu langer Erwärmung und einer nicht geeigneten Menge Alkohol geht jedoch die Reaktion weiter, es entsteht vermutlich ein Indolderivat.

Der mit salzsäurehaltigem Wasser in der Wärme behandelte Krystallbrei wurde auf einem Filter gesammelt, mit destilliertem Wasser gut ausgewaschen und der Rückstand in absolutem Alkohol gelöst. Aus der alkoholischen Lösung krystallisiert die Base in langen, gelblich glänzenden Nadeln, welche nach mehrfachem Umkrystallisieren fast weiss werden. Der Körper schmilzt bei 155°. In Alkohol und Äther löst er sich ziemlich leicht.

Stickstoffbestimmung:

0,2590 g Substanz lieferten 10,5 ccm N bei 11° C. und 766 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet:
4,83 %.	4,61 %.

Analog dem salzsauren Salz der vorigen Verbindung, fällt durch Einleiten von trocknem Salzsäuregas in eine nicht zu konzentrierte ätherische Lösung der Base, das salzsaure Salz $CH_3 C_6 H_4 CO CH_2 NH C_6 H_4 Br_{(m)} . H Cl$ in weissen Flocken aus, welche mit Äther gewaschen und rasch getrocknet wurden.

Das Salz ist in Alkohol löslich. Durch warmes Wasser wird es leicht in seine Komponenten zerlegt. Aus Alkohol umkrystallisiert, erscheint es in kleinen weissen Nadeln, welche bei 176° schmelzen. Das Chlor wurde durch Titrieren mit $^1/_{10}$ Normal Na OH-Lösung bestimmt, nachdem zuvor die abgewogene Menge des Salzes mit destilliertem Wasser erwärmt war.

0,1250 g Substanz verbrauchten 3,6 ccm $^1/_{10}$ Na OH-Lösung.

Gefunden:	Berechnet:
Cl = 10,22 %.	Cl = 10,42 %.

p-Tolacyl-p-Phenetidin.

CH_3 OC_2H_5

$CO.CH_2 — NH$

Ein Molekül p-Tolacylchlorid und zwei Moleküle frisch destilliertes p-Phenetidin wurden in einer Porzellanschale zusammengebracht und bei gewöhnlicher Temperatur unter öfterem Umrühren stehen gelassen. Schon nach kurzer Zeit trat die Reaktion ein, die Masse erwärmte sich und nach wenigen Stunden bildete sich ein Krystallbrei, welcher in ungefähr 3—4 Stunden allmählich zu einer festen Masse von hellbräunlicher Farbe erstarrte.

Die Reaktion verlief nach folgender Gleichung:

$$2\,C_6H_4.OC_2H_5NH_2 + ClCH_2CO.C_6H_4.CH_3 =$$

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}OC_2H_5\\NH.CH_2CO\end{matrix}C_6H_4CH_3 + C_6H_4OC_2H_5NH_2.HCl.$$

Zur Entfernung des gebildeten salzsauren p-Phenetidin sowie des noch vorhandenen freien p-Phenetidin wurde die Krystallmasse im Porzellanmörser zerrieben und wiederholt mit warmer stark verdünnter Salzsäure behandelt. Der Rückstand wurde auf ein Filter gebracht und mit destilliertem Wasser ausgewaschen. Die von der Salzsäure vollständig befreite Masse wurde getrocknet, in absolutem Alkohol gelöst und mit Tierkohle gekocht. Aus der konzentrierten alkoholischen Lösung schied sich alsbald die Verbindung in braungelben Krystallen aus. Aus demselben Lösungsmittel mehrfach umkrystallisiert, erhielt ich die Base in hellgelben nadelförmigen Krystallen vom Schmelzpunkt 139°—140°.

In Alkohol und Äther ist die Substanz leicht löslich.

Stickstoffbestimmung:

0,2120 g Substanz lieferten 9,5 ccm N bei 11,5° C. und 772 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet:
N = 5,38 %.	N = 5,20 %.

Das salzsaure Salz

$$CH_3C_6H_4CO\,CH_2\,HN\,C_6H_4\,OC_2H_5 \cdot HCl$$

fällt aus der ätherischen Lösung der Base durch Chlorwasserstoffgas in weissen Flocken aus. Mit Äther ausgewaschen und getrocknet stellt es nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol weisse glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 161° dar.

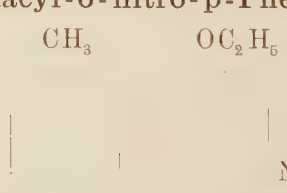
Das Salz zersetzt sich sehr leicht an der Luft und wird durch Wasser beim Erwärmen vollständig zerlegt.

Die Chlorbestimmung wurde auch hier durch Titrieren mit $^1/_{10}$ NaOH-Lösung ausgeführt.

0,1760 g Substanz, durch warmes Wasser zerlegt, verbrauchten 5,8 ccm $^1/_{10}$ NaOH-Lösung.

Gefunden:	Berechnet:
Cl = 11,69 %.	Cl = 11,62 %.

p-Tolacyl-o-nitro-p-Phenetidin.



$$COCH_2 - NH$$

Salpetersäure wirkt leicht auf p-Tolacyl-p-Phenetidin ein. Auf folgende Weise gelang es mir leicht, ein einfach nitriertes Produkt zu erhalten:

Etwa 1 Gramm der Base wurde in einem Erlenmeyer mit etwa 100 ccm Äther versetzt und durch vorsichtiges Erwärmen zur Lösung gebracht. Dann wurden in kleinen Mengen etwa 10 ccm Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,41 hinzugefügt. Sofort schied sich das salpetersaure Salz der Base aus, welches auf weiteren Säurezusatz wieder in Lösung ging. Die Mischung erwärmte sich und färbte sich allmählich rot bis dunkelrot.

Die dunkelrote Farbe zeigt die Beendigung der Nitrierung an. Nach kurzer Zeit trübte sich die Mischung und es erfolgte eine dichte Ausscheidung kleiner roter glänzender Kryställchen.

Um eine weitere Einwirkung der Salpetersäure zu verhüten, wurde die ätherische Lösung gleich nach Beginn der Trübung unter Zurücklassung der am Boden befindlichen Salpetersäure in eine Porzellanschale gegossen. Nach längerem Stehen hatte sich ein grosser Teil der Nitroverbindung in goldglänzenden Krystallen am Boden abgesetzt. Dieselben wurden auf einem Filter gesammelt und mit destilliertem Wasser solange ausgewaschen, als die ablaufenden Waschwässer noch saure Reaktion zeigten. Den Rückstand des Nitrierungsversuches, der viel Salpetersäure enthält, giesst man, um letztere unschädlich zu machen, nachdem man, wie oben angegeben, die ätherische Flüssigkeit abgegossen hat, in viel destilliertes Wasser und dunstet den Äther ab. Hier schieden sich allmählich auf der Oberfläche rote Krystalle aus, welche ebenfalls abfiltriert und ausgewaschen wurden. Beide Rückstände wurden sorgfältig getrocknet und in heissem absoluten Alkohol zur Lösung gebracht. Aus der alkoholischen Lösung schied sich die Verbindung alsbald rein aus.

Das Nitroderivat schmilzt bei 162° und bildet rote goldglänzende Blättchen. In Chloroform ist es leicht, in Alkohol schwerer löslich, unlöslich in Äther.

Stickstoffbestimmung:

0,1815 g Substanz lieferten 15,2 ccm N bei 28° C. und 767 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet:
N = 9,10 %.	N = 8,91 %.

Die Stellung der Nitrogruppe habe ich nicht näher nachgewiesen, denke aber sicher annehmen zu dürfen, dass sie, wie auch Hinsberg[1] beim Nitrieren des p-Phenetidins gefunden hat, sich in Orthostellung zur Amidogruppe befindet.

p-Tolacyl-p-Toluidin.

$$2\,C_6H_4{<}\begin{matrix}CH_3\\NH_2\end{matrix} + ClCH_2CO.C_6H_4.CH_3 =$$
$$CH_3.C_6H_4COCH_2.NHC_6H_4.CH_3.$$

Die Einwirkung des p-Tolacylchlorid auf p-Toluidin vollzieht sich schon bei gewöhnlicher Temperatur. Erhitzt man die Reaktionsmasse, so geht die Reaktion weiter, und um dieses zu verhüten, muss man, bei Anwendung von Wärme, die reagierenden Körper zuvor in Alkohol lösen.

2 Moleküle p-Toluidin in der geeigneten Menge absolutem Alkohol gelöst, und 1 Molekül p-Tolacylchlorid werden in einen Rundkolben vereinigt und etwa ½ Stunde am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt.

Die Reaktion geht ziemlich leicht vor sich und scheint beendet, sobald der Kolbeninhalt anfängt, aus der gelblichen in eine rote Farbe überzugehen. Beim Erkalten scheidet sich eine reichliche Menge salzsaures p-Toluidin aus. Der grösste Teil des Alkohols wurde abdestilliert und der Rückstand in eine grosse Menge salzsäurehaltiges Wasser gegossen, umgerührt und mehrere Stunden stehen gelassen. Die ausgeschiedene Substanz wurde dann auf einem Filter gesammelt, mit verdünnter warmer Salzsäure

[1] Ber. XXIV, 961.

wiederholt behandelt und mit destilliertem Wasser ausgewaschen. Der Rückstand wurde, nachdem er getrocknet war, aus Alkohol umkrystallisiert. Bei dieser Art der Darstellung ist sehr darauf zu achten, dass nicht zu lange erhitzt wird, denn sonst wird die Ausbeute nur sehr gering. Bessere Ausbeute erzielt man, wenn man wie folgt verfährt:

Gesättigte alkoholische Lösungen von 2 Molekülen p-Toluidin und 1 Molekül p-Tolacylchlorid wurden in einer Porzellanschale vereinigt und bei gewöhnlicher Temperatur unter bisweiligem Umrühren stehen gelassen. Nach etwa 24 Stunden schied sich ein Krystallbrei aus, welcher nach einiger Zeit zu einer hellgelben festen Masse erstarrte. Nach dem Auswaschen mit destilliertem Wasser und verdünnter Salzsäure wurde die Base in absolutem Alkohol gelöst. Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus demselben Lösungsmittel wurde das p-Tolacyl-p-Toluidin in hellgelben Blättchen erhalten. Die Verbindung schmilzt bei 145°. In Alkohol und Äther ist sie verhältnismässig schwer, in Eisessig und Chloroform leicht löslich.

Stickstoffbestimmung:

0,240 g Substanz lieferten 12,2 ccm N bei 21° C. und 764 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet:
5,73 %.	5,85 %.

Das salzsaure Salz

$$CH_3C_6H_4COCH_2NH.C_6H_4CH_3$$
$$|$$
$$HCl$$

schmilzt bei 155° und wird durch Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Gelbfärbung in seine Komponenten zerlegt.

Die Chlorbestimmung wurde durch Titrieren mit $^1/_{10}$ Na OH-Lösung ausgeführt.

0,3145 g Substanz verbrauchten nach der Zerlegung mit Wasser 11,1 ccm $^1/_{10}$ Na OH-Lösung.

Gefunden:	Berechnet:
Cl = 12,53 %.	Cl = 12,88 %.

Verhalten des p-Tolacyl-p-Toluidin gegen Salpetersäure.

Mehrere Versuche zeigten, dass Salpetersäure, selbst verdünnte, leicht auf das p-Tolacyl-p-Toluidin einwirkt.

Eine 22 %ige Salpetersäure wirkt nur sehr langsam ein. Dagegen vermag eine Mischung von gleichen Teilen Wasser und einer Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,4 die Base schon innerhalb 24 Stunden in eine Nitroverbindung umzuwandeln, während eine Behandlung der Base in der Kälte mit Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,4 bereits eine Dinitroverbindung erzielt.

Eine Lösung der Base in etwa 10 Teilen Eisessig wird durch Zusatz von ebensoviel Teilen Salpetersäure ebenfalls nitriert. Zwei Nitroprodukte habe ich so erhalten, ein Mononitro- und ein Dinitro-p-Tolacyl-p-Toluidin.

p-Tolacyl-o-nitro-p-Toluidin.

$CH_3 C_6 H_4 CO CH_2 NH . C_6 H_3 CH_3 . (NO_2)$.

Um diese Verbindung darzustellen, verwandte ich eine Nitrierungsflüssigkeit, bestehend aus gleichen Teilen Wasser und einer Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,4. Von dieser Flüssigkeit nahm ich zum Nitrieren die 30fache Menge von dem angewandten p-Tolacyl-p-Toluidin. Es ist nicht zweckmässig, die ganze anzuwendende Menge der Base auf einmal in die Nitrierungsflüssigkeit einzutragen, da sonst ein vollständiges Nitrieren ausserordentlich schwer ist, auch ist eine Erwärmung zu vermeiden.

Etwa 30 g der verdünnten Salpetersäure wurden in eine geräumige Reibschale gebracht und nach und nach

1 Gramm der Base in möglichst kleinen Portionen eingetragen. Nach dem Eintragen jeder kleinen Menge der Base ist es notwendig, dieselbe mit dem Pistill in der Reibschale anhaltend zu verreiben, da sonst die schon nitrierten Teilchen die anderen von der Einwirkung der Salpetersäure abschliessen. Zuerst nimmt die Base eine weisse Farbe unter Bildung des salpetersauren Salzes an, welche allmählich in ein immer dunkler werdendes Gelb übergeht. Nachdem die Base vollständig durch das oben angegebene Verfahren nitriert war, wurde die Mischung noch 24 Stunden unter öfterem Umrühren stehen gelassen und dann in viel Wasser gegossen. Das ausgeschiedene Nitroderivat wurde auf einem Filter gesammelt, sorgfältig mit destilliertem Wasser so lange ausgewaschen, bis die ablaufenden Waschwässer blaues Lackmuspapier nicht mehr röteten und auf Thonplatten getrocknet. Die Verbindung wurde dann in Chloroform gelöst und aus demselben Lösungsmittel mehrfach umkrystallisiert. Dieses Mononitroderivat bildet goldgelbe Krystalle, welche bei 181° bis 182° schmelzen und in Alkohol und Äther schwer, in Chloroform und Eisessig leicht löslich sind.

Stickstoffbestimmung:

0,1505 g Substanz lieferten 12,8 ccm N bei 20° C. und 769 Druck.

Gefunden:	Berechnet:
9,70 %.	9,85 %.

p-Tolacyl-dinitro-p-Toluidin.

$CH_3 . C_6 H_4 CO CH_2 NH . C_6 H_2 CH_3 (NO_2)_2$.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde p-Tolacyl-p-Toluidin in kleinen Portionen in Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,4 eingetragen.

Die Base löste sich unter Umschütteln vollständig auf, während die Mischung eine dunkelgelbe Farbe annahm.

Nach kurzer Zeit schied sich ein gelber krystallinischer Niederschlag aus. Um diesen zu reinigen, wurde die Mischung in viel Wasser gegossen, und der Niederschlag auf einem Filter gesammelt. Nach dem Auswaschen mit destilliertem Wasser wurde der Rückstand zur getrocknet und aus heissem Alkohol umkrystallisiert. Das so rein erhaltene Dinitroderivat stellt goldgelbe Krystalle dar, welche schwer in Alkohol, leicht in Chloroform und Eisessig löslich sind.

Stickstoffbestimmung:

0,1315 g Substanz lieferten 14,1 ccm N bei 11° C. und 766 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet:
12,78 %.	12,76 %.

Reduktionsversuch des p-Tolacyl-o-nitro-p-Toluidin.

Bei der Reduktion des p-Tolacyl-o-nitro-p-Toluidin gedachte ich einen Körper zu erhalten, wie ihn Donner[1] durch Einwirkung reduzierender Mittel auf das m-Nitro-p-Phenacyltoluid nach folgender Gleichung erhielt:

a) $2\,H_2O + {}^{1}CH_3 - C_6H_3 < {}^{3}NO_2 \atop NH.CH_2CO\,C_6H_5 + 3\,H_2 =$

$${}^{1}CH_3 - C_6H_3 < {}^{3}NH_2 \atop NH.CH_2CO.C_6H_5.$$

b) $CH_3\,C_6H_3 < {}^{NH_2}_{NH.CH_2CO\,C_6H_5}$

$$CH_3 - C_6H_3 < {}^{N\ =C.C_6H_5}_{NH-CH_2} + H_2O.$$

c) $CH_3.C_6H_3 < {}^{N\ =C.C_6H_5}_{NH-CH_2} + O =$

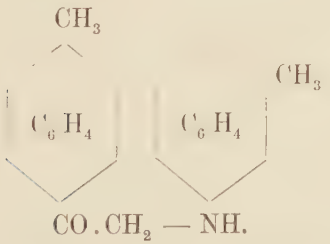
$$CH_3.C_6H_3 < {}^{N=C.C_6H_5}_{N=CH} + H_2O.$$

[1] Ber. XXIII, 166.

Die Reduction bewirkte ich wie folgt:

4 g p-Tolacyl-o-nitro-p-Toluidin wurden in etwa 100 g Alkohol gelöst. Hierzu gab ich 50 g Zinnspähne und etwa 150 g konz. Salzsäure. Unter öfterem Umschütteln liess ich die Reaktion einige Stunden vor sich gehen. Hierauf erhitzte ich etwa 4 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade, bis die Flüssigkeit farblos wurde. Nach dem Erkalten wurde der Alkohol abdestilliert und der Rückstand mit starker Natronlauge alkalisch gemacht. — Zur Isolierung des Reduktionsproduktes destillierte ich mit Wasserdampf, später selbst mit überhitztem Wasserdampf. Das Destillat roch zwar aromatisch, war etwas trübe, jedoch konnte weder durch Ausschütteln mit Äther noch mit Chloroform ein Reduktionsprodukt isoliert werden. Selbst mehrere Versuche führten zu keinem Resultat.

p-Tolacyl-m-Toluidin.



Bei der Darstellung dieser Verbindung wurde analog der des p-Tolacyl-p-Toluidin verfahren.

Der Körper wurde rein aus heisser alkoholischer Lösung in gelblich weissen Blättchen erhalten, welche bei 126° schmelzen und in Äther und Alkohol löslich sind.

Stickstoffbestimmung:

0,1630 g Substanz lieferten 7,9 ccm N bei 14° C. und 763 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet:
5,67 %.	5,85 %.

Das salzsaure Salz

$CH_3C_6H_4COCH_2NHC_6H_4CH_3.HCl$

schmilzt bei 169°—170°.

Aus heissem wasserfreien Alkohol umkrystallisiert, stellt es weisse Nadeln dar.

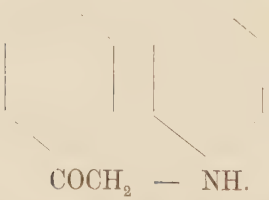
Durch warmes Wasser wird es unter Gelbfärbung leicht zerlegt.

Die Chlorbestimmung wurde durch Titrieren mit $^1/_{10}$ $AgNO_3$-Lösung nach Volhard ausgeführt.

0,1298 g Substanz, durch Wasser in der Wärme zerlegt, verbrauchten 4,6 ccm $^1/_{10}$ $AgNO_3$-Lösung = 0,01633 g Cl.

Gefunden:	Berechnet:
Cl = 12,58 %.	Cl = 12,88 %.

p-Tolacyl-p-Anisidin.



Auch diese Verbindung wurde analog den angeführten dargestellt. Es wurden kalt gesättigte Lösungen, und zwar 2 Moleküle des p-Anisidin und 1 Molekül p-Tolacylchlorid angewandt.

Die Reaktion geht schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich, indem sich bei der Vereinigung der kalt gesättigten Lösungen der reagierenden Körper ein Brei von Krystallen nach kurzer Zeit ausscheidet, welcher zum grössten Teil aus der entstandenen Verbindung, zum

andern Teil aus chlorwasserstoffsaurem p-Anisidin besteht. Der Krystallbrei wurde mit erwärmter, verdünnter Salzsäure behandelt und mit destilliertem Wasser ausgewaschen. Der Rückstand wurde auf Thonplatten völlig getrocknet.

Die so erhaltene Base ist in Alkohol ziemlich schwer löslich und stellt aus diesem Lösungsmittel, mehrfach umkrystallisiert, gelb gefärbte Nadeln dar, welche bei 110°—111° schmelzen.

In Chloroform und Benzol ist die Verbindung leicht löslich, schwerer in Alkohol und Äther.

Stickstoffbestimmung:

0,290 g Substanz lieferten 13 ccm N bei 11° C. und 766 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet:
5,34 %.	5,46 %.

Beim Einleiten von trocknem Salzsäuregas in die ätherische Lösung der Base wurde das salzsaure Salz

$$CH_3C_6H_4COCH_2NHC_6H_4OCH_3$$
$$|$$
$$HCl$$

anfangs als weisser, dann sich rasch gelb färbender Niederschlag erhalten, der getrocknet den Schmelzpunkt 166° hat.

Die Analyse ergab, dass wohl Salzsäure aufgenommen, jedoch kein reines Salz entstanden war.

Chlorbestimmung:

0,2310 g Substanz wurden mit heissem Wasser zerlegt und nach Volhard titriert. Es wurden 6,0 ccm $^1/_{10}$ Ag NO_3-Lösung verbraucht, entsprechend 0,0213 g Cl = 9,22 % Cl.

Gefunden:	Berechnet:
Cl = 9,22 %.	Cl = 12,17 %.

Verhalten des p-Tolacyl-p-Anisidin gegen Salpetersäure.

Salpetersäure verschiedener Konzentration wirkt leicht nitrierend auf das p-Tolacyl-p-Anisidin ein.

p-Tolacyl-o-nitro-p-Anisidin

$CH_3 C_6 H_4 CO . CH_2 NH C_6 H_3 (NO_2) O CH_3$

erhielt ich, indem ich etwa 1 g der Base in ungefähr 100 ccm Äther löste und allmählich 5—10 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 hinzufügte. Es schied sich beim ersten Zusatz von Säure das salpetersaure Salz der Base aus, welches nach weiterem Zusatz von Salpetersäure sofort wieder in Lösung ging. Dann erwärmte sich die Mischung und färbte sich nach und nach rot. Nachdem unter öfterem Schütteln die Salpetersäure etwa 10 Minuten eingewirkt hatte, schien die Reaktion beendet. Die ätherische Lösung wurde nun in kleinen Mengen in ein grosses Becherglas mit Wasser gegossen, und der Becherinhalt, um den Äther rascher abzudunsten, anhaltend mit einem Glasstabe gerührt, worauf sich allmählich auf der Oberfläche gelbrote Blättchen ausschieden. Die ausgeschiedene Verbindung wurde nach völligem Verdunsten des Äthers auf einem Filter gesammelt und mit Wasser so lange ausgewaschen, als die Waschwässer sauer reagierten.

Auf Thonplatten vollständig getrocknet und aus heissem absoluten Alkohol mehrfach umkrystallisiert, stellt die Verbindung rote glänzende Krystalle dar, welche bei 155° schmelzen.

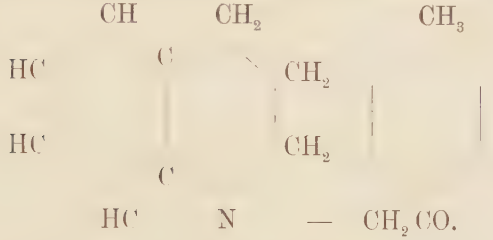
Chloroform, Alkohol und Äther lösen die Verbindung.

Stickstoffbestimmung:

0,1685 g Substanz lieferten 13,7 ccm N bei 12° C. und 766 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet:
9,65 %.	9,33 %.

p-Tolacyl-n-Tetrahydrochinolin.



2 Moleküle Tetrahydrochinolin und 1 Molekül p-Tolacylchlorid wurden in alkoholischer Lösung in einem Rundkolben am Rückflusskühler etwa eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Die anfangs hellgelbe Flüssigkeit färbte sich alsbald dunkel. Dann wurde der Kolbeninhalt in eine Porzellanschale gegossen und der Alkohol durch öfteres Umrühren verdunstet. Es hinterblieb ein brauner Krystallbrei.

Die Reaktion vollzog sich nach folgender Gleichung:

$$2\,C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ \quad\;\;|\\ NH-CH_2\end{matrix}+Cl.CH_2COC_6H_4CH_3=$$

$$C_9H_{10}N.CH_2CO.C_6H_4CH_3+C_9H_{10}NH.HCl.$$

Der Krystallbrei wurde mit erwärmter verdünnter Salzsäure behandelt, der Rückstand abfiltriert, mit destilliertem Wasser ausgewaschen, auf Thonplatten getrocknet und in absolutem Alkohol gelöst.

Aus Alkohol krystallisiert die Verbindung in hellbräunlichen Krystallen.

Diese Base schmilzt bei 100°—101° und ist in Alkohol leicht löslich, schwer in Äther.

Stickstoffbestimmung:

0,1520 g Substanz lieferten 6,4 ccm N bei 11° C. und 760 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet:
5,0 %.	5,28 %.

Einwirkung von o-Chlor-p-Tolacylchlorid auf einige Amine.

Das o-Chlor-p-Tolacylchlorid erhielt ich nach der von Kunckell[1] angegebenen Darstellungsweise der halogenisierten Ketone.

In einem vollkommen trocknen Erlenmeyer mischte ich 50 g zerriebenes Aluminiumchlorid mit etwa 100 g Schwefelkohlenstoff. In dieses Gemisch liess ich unter Abkühlung und öfterem Schütteln eine in einem Scheidetrichter befindliche Mischung von 40 g o-Chlor-Toluol und 48 g Chloracetylchlorid langsam eintröpfeln. Die Reaktion begann sofort unter Entweichen von Chlorwasserstoffsäure.

Nachdem alles eingetragen war, liess ich etwa 12 Stunden stehen. Alsdann goss ich den überstehenden Schwefelkohlenstoff vorsichtig ab und den Rückstand unter stetigem Umrühren in viel Wasser. Das o-Chlor-p-Tolacylchlorid schied sich alsbald in weissen Krystallen aus. Zur Entfernung des noch anhaftenden Aluminiumchlorid wurden die Krystalle sorgfältig mit Wasser ausgewaschen, alsdann getrocknet und wiederholt mit Alkohol und Thierkohle gekocht. Nach wiederholtem Umkrystallisieren erhielt ich das o-Chlor-p-Tolacylchlorid in schönen weissen Krystallen.

o-Chlor-p-Tolacyl-p-Phenetidin.

$$Cl\,CH_3\,C_6\,H_3\,COCH_2\,NH\,.\,C_6\,H_4\,OC_2\,H_5.$$

Leicht bildet sich diese Substanz, wenn man nach der bei p-Tolacyl-p-Phenetidin angegebenen Vorschrift verfährt.

Die Base krystallisiert in hellgelben Nadeln, welche bei 119°—120° schmelzen.

Sie ist in Alkohol und Äther löslich.

[1] Ber. XXX, 573.

Chlorbestimmung:

0,3016 g Substanz gaben 0,1403 g Ag Cl = 0,03540 g Cl.

Gefunden:	Berechnet:
Cl = 11,50 %.	Cl = 11,69 %.

Stickstoffbestimmung:

0,2955 g Substanz lieferten 12,1 ccm N bei 16° C. und 766 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet:
4,76 %.	4,61 %.

Das salzsaure Salz

$CH_3ClC_6H_3COCH_2.HNC_6H_4OC_2H_5.HCl$

krystallisiert aus Alkohol in weissen Nadeln. Schmp. 186°.

Chlorbestimmung:

Durch Titrieren mit $^1/_{10}$ Na OH-Lösung:

0,1230 g Substanz durch heisses Wasser zerlegt, verbrauchten 3,5 ccm $^1/_{10}$ Na OH-Lösung.

Gefunden:	Berechnet:
10,10 %.	10,44 %.

o-Chlor-p-Tolacyl-o-nitro-p-Phenetidin.

$ClCH_3C_6H_3COCH_2NH.C_6H_3(NO_2)OC_2H_5.$

Salpetersäure wirkt auf diese Base ebenso wie auf das p-Tolacyl-p-Phenetidin ein. Diese Verbindung entsteht glatt nach dem oben bei p-Tolacyl-o-nitro-p-Phenetidin angegebenen Verfahren.

Sie bildet rot glänzende Krystalle und schmilzt bei 175°.

In Alkohol und Äther ist diese Verbindung schwer, in Chloroform leicht löslich, aus letzterem Lösungsmittel wurde sie umkrystallisiert.

Stickstoffbestimmung:

0,1330 g Substanz lieferten 9,3 ccm N bei 20° C. und 766 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet:
7,95 %.	8,0 %.

o-Chlor-p-Tolacyl-p-Toluidin.

$CH_3 Cl C_6 H_3 CO CH_2 NH . C_6 H_4 . CH_3$.

Diese Base wurde dargestellt analog der Verbindung aus p-Tolacylchlorid und p-Toluidin. Der Körper krystallisiert aus heissem Alkohol in hellgelben Tafeln, welche in Alkohol und Äther löslich sind. Schmelzpunkt 158°.

Chlorbestimmung:

0,2612 g Substanz gaben 0,1321 g Ag Cl = 0,03267 g Cl.

Gefunden:	Berechnet:
Cl = 12,5 %.	Cl = 12,9 %.

Stickstoffbestimmung:

0,1863 g Substanz lieferten 9 ccm N bei 16° C. und 757 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet:
5,5 %.	5,1 %.

Ebenso wie die vorher erwähnten Salze wurde auch das salzsaure Salz dieser Base erhalten. Es krystallisiert aus heissem Alkohol in weissen Nadeln und wird durch heisses Wasser unter Gelbfärbung zersetzt.

Der Schmelzpunkt liegt bei 183°—184°.

Chlorbestimmung:

0,0789 g Substanz verbrauchten, nachdem sie durch heisses Wasser zerlegt waren, 2,5 ccm $^1/_{10}$ Na OH-Lösung.

Gefunden:	Berechnet:
Cl = 11,3 %.	Cl = 11,45 %.

o-Chlor-p-Tolacyl-o-nitro-p-Toluidin.

$Cl CH_3 C_6 H_3 CO CH_2 NH . C_6 H_3 (NO_2) CH_3$.

Dieses Nitroderivat ist leicht darzustellen, wenn man verfährt, wie bei der Darstellung des p-Tolacyl-o-nitro-p-Toluidin angegeben wurde.

Das Derivat stellt rot glänzende Krystalle dar, welche durch Umkrystallisieren aus Chloroform rein erhalten wurden. Es ist schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol und Chloroform. Schmelzpunkt 189°—190°.

Stickstoffbestimmung:

0,1305 g Substanz lieferten 9,8 ccm N bei 19° C. und 765 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet:
8,6 %.	8,8 %.

o-Chlor-p-Tolacyl-p-Anisidin.

$Cl\,CH_3\,C_6\,H_3\,CO\,CH_2\,.\,NH\,.\,C_6\,H_4\,O\,CH_3$.

Diese Verbindung wurde nach dem öfter angegebenen Verfahren dargestellt. Die reine Base, aus heissem Alkohol umkrystallisiert, stellt hellgelbe Krystalle dar, welche bei 169° schmelzen und in Alkohol und Äther löslich sind. Das salzsaure Salz wird beim Einleiten von Chlorwasserstoffgas in die ätherische Lösung nur zum Teil gebildet. Die Analyse ergab, dass wohl ein Teil Salzsäure aufgenommen, aber kein reines Salz entstanden war.

Stickstoffbestimmung:

0,1370 g Substanz lieferten 6,3 ccm N bei 21° C. und 756 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet:
5,12 %.	4,82 %.

Einwirkung von p-Xylacylchlorid auf p-Phenetidin.

p-Xylacylchlorid wurde nach der von Kunkell[1] angegebenen Darstellungsweise erhalten. Die Verbindung krystallisiert in weissen Nadeln.

p-Xylacyl-p-Phenetidin.[2]

$(CH_3)_2\,C_6\,H_3\,CO\,CH_2\,NH\,.\,C_6\,H_4\,OC_2\,H_5$.

Um diese Verbindung zu erhalten, wurden 2 Moleküle p-Phenetidin und 1 Molekül p-Xylacylchlorid in einer

[1] Ber. XXX, 573.

[2] Zur gleichmässigen Benennung habe ich den Rest $(CH_3)_2\,C_6\,H_3\,CO\,CH_2$ p-Xylacyl genannt, denn vorher sind die einwertigen Reste $C_6\,H_5\,CO\,CH_2$ — Phenacyl und $C_6\,H_4\,CH_3\,CO\,CH_2$ — Tolacyl genannt worden.

Porzellanschale gemischt und bei gewöhnlicher Temperatur unter öfterem Umrühren stehen gelassen.

Die Einwirkung der reagierenden Körper zeigte sich alsbald und nach Verlauf von einigen Tagen hatte sich aus dem anfangs entstandenen Krystallbrei eine feste bräunliche Masse gebildet. Die Reaktion verlief nach folgender Gleichung:

$$2\,C_6H_4{<}^{OC_2H_5}_{NH_2} + Cl\,CH_2\,CO\,C_6H_3(CH_3)_2 =$$

$$(CH_3)_2\,C_6H_3\,CO\,CH_2\,NH\,C_6H_4\,.\,OC_2H_5 + C_6H_4{<}^{OC_2H_5}_{NH_2\,.\,H\,Cl}.$$

Die Masse wurde mit warmer verdünnter Salzsäure behandelt, dann mit destilliertem Wasser ausgewaschen und auf Thonplatten getrocknet. Aus heissem Alkohol mehrfach umkrystallisiert, wurde die Base rein in hellgelben Krystallen erhalten, welche bei 107°—108° schmelzen.

Alkohol und Äther lösen die Base leicht.

Stickstoffbestimmung:

0,1875 g Substanz lieferten 8,6 ccm N bei 23° C und 766 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet:
5,12 %	4,94 %.

Aus der ätherischen Lösung dieser Base scheidet sich das salzsaure Salz

$$(CH_3)_2\,C_3H_6\,CO\,CH_2\,NH\,.\,C_6H_4\,OC_2H_5\,.\,HCl$$

durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in weissen Flocken aus, welche nach dem Auswaschen mit Äther und dem Umkrystallisieren aus heissem wasserfreien Alkohol weisse Nadeln darstellen.

Das Salz schmilzt bei 175° und wird durch Wasser leicht zersetzt.

Chlorbestimmung:

0,1260 g Substanz durch heisses Wasser zerlegt, verbrauchten 3,9 ccm 1/10 NaOH-Lösung.

Gefunden:	Berechnet:
Cl = 10,98 %.	Cl = 11,11 %.

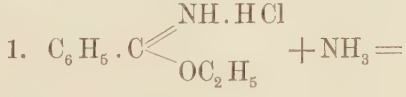
Einwirkung von Phenacylbromid und p-Tolacylchlorid auf Benzamidin.

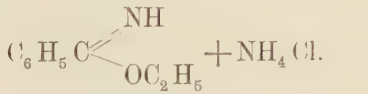
Das salzsaure Benzamidin stellte ich nach Vorschrift von Pinner[1] wie folgt her:

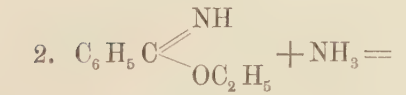
Gleiche Moleküle Benzonitril und Äthylalkohol wurden mit 1/3 Volumen Äther gemischt, in Eis abgekühlt und in diese gekühlte Mischung ein Molekül trocknes Salzsäuregas eingeleitet. Nach etwa 24 Stunden, nachdem die überschüssige Chlorwasserstoffsäure entfernt war, bildete sich der salzsaure Benzimidoäthyläther.

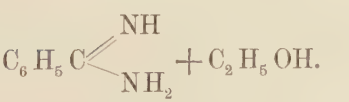
Die Krystalle wurden in alkoholischen Ammoniak eingetragen und die Mischung etwa 24 Stunden unter öfterem Umschütteln stehen gelassen.

Beim Eintragen des Salzes in Ammoniak scheidet sich Chlorammonium ab und es entsteht freier Benzimidoäther. Durch die Einwirkung des im Überschuss angewandten Ammoniaks auf den freien Benzimidoäther entsteht das freie Benzamidin, welches als stärkere Base den Salmiak zersetzt, Ammoniak frei macht und sich in das salzsaure Salz umwandelt.

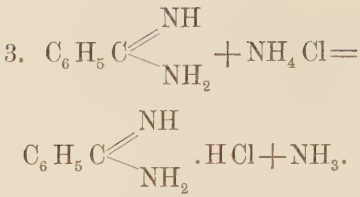








[1] Pinner, Ber. XVI. 352, 1647, 1654.



Zur Darstellung der freien Base wurde das salzsaure Salz in wenig Wasser gelöst, in der Kälte mit Na OH versetzt und die freie Base mit Chloroform ausgeschüttelt.

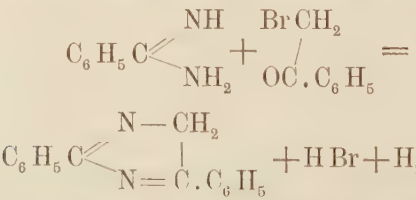
---

a) Einwirkung von Phenacylbromid auf Benzamidin.

5 g in Chloroform gelöstes Benzamidin wurden mit 3 g Bromacetophenon versetzt und am Rückflusskühler etwa eine Stunde erhitzt, das Chloroform auf dem Wasserbade verdunstet und die zurückbleibende gelbe zähe flüssige Masse für sich auf dem Wasserbade erhitzt und hierauf einige Male mit heissem Wasser ausgewaschen.

Der gelbe zähe Rückstand wurde auf Thonplatten getrocknet und aus Benzol mehrfach umkrystallisiert. Die Krystalle zeigen sich zuerst in warzenartigen Gebilden, nach öfterem Umkrystallisieren als weisse Blättchen, welche bei 193° schmelzen.

Die so entstandene Verbindung ist sehr leicht in Alkohol und Äther, schwer in Benzol löslich. In verdünnter Salzsäure ist dieselbe unlösfich. Die Reaktion verläuft wahrscheinlich nach folgender Gleichung:



Die Elementar-Analyse ergab folgendes Resultat:

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,1748 g Substanz lieferten 0,5210 g CO_2 und 0,0891 g H_2O.

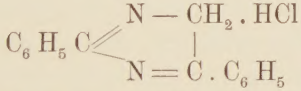
Stickstoffbestimmung:

0,1117 g Substanz gaben 11,8 ccm N bei 20° C. und 770 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet: für $C_{15}H_{12}N_2$
C = 81,30 %	C = 81,82 %
H = 5,66 %	H = 5,45 %
N = 12,07 %.	N = 12,72 %.

Stickstoff wurde leicht etwas zu wenig gefunden.

Das salzsaure Salz



wurde durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die ätherische Lösung des Körpers erhalten.

Es schmilzt bei 264°—265°.

Das Salz löst sich in heissem Wasser und Alkohol. Durch heisses Wasser zerfällt das Salz in seine Komponenten.

1) Chlorbestimmung nach Carius:

0,1982 g Substanz gaben 0,1075 g Ag Cl entsprechend 0,02659 g Cl.

Gefunden:	Berechnet:
Cl = 13,42 %.	Cl = 13,83 %.

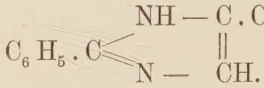
2) Chlorbestimmung:

Durch Titrieren mit 1/10 Na OH-Lösung.

0,1470 g Substanz verbrauchten 5,7 ccm 1/10 Na OH-Lösung.

Gefunden:	Berechnet:
Cl = 13,77 %.	Cl = 13,83 %.

Eine obiger Base isomere Verbindung ist das von E. Fischer[1] hergestellte Diphenylimidazol



Er stellte dasselbe sowohl aus β-μ-Diphenyloxazol, als auch aus dem Phenylaminoacetonitril dar. Das auf diese Weise erhaltene Diphenylimidazol hat den Schmelzpunkt 162°, während sein Hydrochlorat bei 273° schmilzt, und die Base ist in verdünnter Salzsäure löslich.

Ein ebenfalls isomeres Produkt ($C_{15}H_{12}N_2$) stellte E. v. Meyer[2] aus demselben Phenylaminoacetonitril her, welches mit dem Fischer'schen aber nicht übereinstimmt, denn dasselbe schmilzt, wie auch Fischer bei Wiederholung des Meyer'schen Versuches festgestellt hat, bei 195° und besitzt keinen basischen Charakter.

Die von mir erhaltene Base zeigt einen anderen Schmelzpunkt als die von Fischer erhaltene, ebenso das salzsaure Salz. Die Verbindung ist im Gegensatz zum Isomeren Fischers in verdünnter Salzsäure unlöslich, besitzt aber noch basischen Charakter.

Die Konstitution der Verbindung konnte ich leider, da mir nur wenig Substanz zur Verfügung stand, nicht näher nachweisen.

Ich untersuchte, um die Anwesenheit einer CH_2-Gruppe zu erkennen, die Einwirkung von Benzaldehyd; erhielt aber kein Kondensationsprodukt. Die zu dieser Reaktion verwendete Substanzmenge war sehr gering, wahrscheinlich wird auch hierdurch das Gelingen der Kondensation gescheitert sein.

---

[1] Ber. XXIX, 2103.

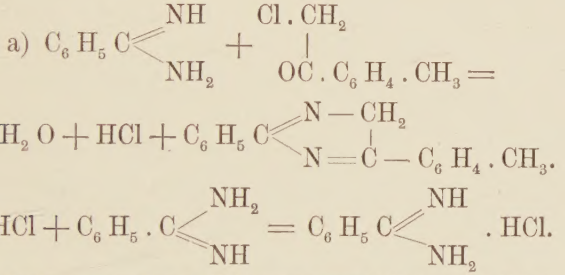
[2] Journ. f. prakt. Chem. Bd. 53, 344.

b) Einwirkung von p-Tolacylchlorid auf Benzamidin.

Im Anschluss an die vorgenannte Verbindung liess ich 3 g p-Tolacylchlorid auf 5 g in Chloroform gelöstes Benzamidin einwirken und verfuhr wie oben angegeben.

Die Verbindung krystallisiert ebenso in weissen Blättchen und hat den Schmelzpunkt 183°. Sie ist leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Benzol. Aus letzterem Lösungsmittel krystallisiert die Verbindung gut aus.

Die Reaktion würde nach folgender Gleichung verlaufen:



Die frei gewordene Chlorwasserstoffsäure bildet mit einem Molekül Benzamidin salzsaures Benzamidin. Durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die ätherische Lösung des Produktes erhielt ich das salzsaure Salz.

Die Elementar-Analyse ergab folgendes Resultat:

0,1530 g Substanz gaben 0,4592 g CO_2 und 0,0840 g H_2O.

0,1428 g Substanz lieferten 14,8 ccm N bei 15° C. und 754 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet: für $C_{16}H_{14}N_2$
C = 81,85 %	C = 82,05 %
H = 6,10 %	H = 5,99 %
N = 11,85 %.	N = 11,96 %.

Auch hier wurde zu wenig N gefunden.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Landesuniversität Rostock auf Veranlassung des Herrn Dr. Fr. Kunckell ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. A. Michaelis, sowie dem Herrn Dr. Fr. Kunckell auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen für das mir bewiesene Wohlwollen und die freundliche Unterstützung, welche sie mir während meiner Arbeit in reichem Maasse zu teil werden liessen.